

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

MOTOKAZU KOBAYASHI ET AL.

Application No.: 10/662,472

Filed: September 16, 2003

For: PIEZOELECTRIC ELEMENT, INK JET
RECORDING HEAD AND METHOD
FOR MANUFACTURING
PIEZOELECTRIC ELEMENT

Examiner: Unassigned

Group Art Unit: 2811

February 9, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

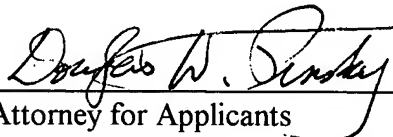
Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is a
certified copy of the following Japanese application:

2002-275601, filed September 20, 2002.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our below-listed address.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants
Douglas W. Pinsky
Registration No. 46,994

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

DWP/kkv

DC_MAIN 157260v1

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月20日
Date of Application:

出願番号 特願2002-275601
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-275601]

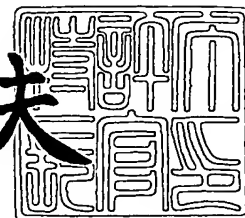
出願人 キヤノン株式会社
Applicant(s): 富士化学株式会社

Docket: 03500.017564
Applicants: Motokazu Kobayashi, et al.
Appl. No.: 10/662, 472
Filed: October 20, 2003
GPO: 2811

2003年10月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 4331001

【提出日】 平成14年 9月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 41/00

【発明の名称】 圧電体素子、インクジェット式記録ヘッド、圧電体素子の製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

 【氏名】 小林 本和

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

 【氏名】 久保田 純

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊橋市石巻町字野田37番地の1

 【氏名】 鈴木 久男

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市都島区東野田町3丁目2番33号 富士化学株式会社内

 【氏名】 内田 文生

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市都島区東野田町3丁目2番33号 富士化学株式会社内

 【氏名】 清水 千恵美

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市都島区東野田町3丁目2番33号 富士化学株式会社内

【氏名】 前田 憲二

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 391003598

【氏名又は名称】 富士化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電体素子、インクジェット式記録ヘッド、圧電体素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下部電極および上部電極に挟持された圧電体薄膜を備える圧電体素子において、前記下部電極、上部電極および圧電体薄膜がペロブスカイト型酸化物よりなり、前記下部電極および上部電極と圧電体薄膜の接合界面は存在しないことを特徴とする圧電体素子。

【請求項2】 下部電極および上部電極に挟持された圧電体薄膜を備える圧電体素子において、前記下部電極、上部電極および圧電体薄膜がペロブスカイト型酸化物よりなり、前記下部電極および上部電極と圧電体薄膜の接合面に電極用の結晶と圧電体の結晶が混合された層が存在することを特徴とする圧電体素子。

【請求項3】 請求項1または2に記載の圧電体素子において、前記下部電極、上部電極、圧電体薄膜がゾルゲル法により製造されたペロブスカイト型酸化物よりなることを特徴とする圧電体素子。

【請求項4】 前記下部電極、上部電極がゾルゲル法により製造された M^1RuO_3 (M^1 はSr、Ba、およびCaから選ばれる少なくとも1種を示す。)、または $Sr_{(1-x)}M^2_xCoO_3$ (M^2 はLa、Pr、SmおよびNdから選ばれる少なくとも1種を示し、 x は $0 \leq x < 1$ である) からなり、前記圧電体薄膜はゾルゲル法により製造された一般式 $Pb_{(1-x)}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) で表されるものであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の圧電体素子。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の圧電体素子を備えたインクジェット式記録ヘッドにおいて、圧力室が形成された圧力室基板と、前記圧力室の一方の面に設けられた振動板と、前記振動板の前記圧力室に対応する位置に設けられ、当該圧力室に体積変化を及ぼすことが可能に構成された前記圧電体素子とを備えたことを特徴とするインクジェット式記録ヘッド。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載の圧電体素子の製造方法において、電極用塗工液、および圧電体用塗工液を基板上に塗布し、焼成する際に、

前記下部電極および上部電極と圧電体薄膜の接合部分において、接合部分で先に塗工された液を乾燥し、焼成しないで、次に塗工する別種の塗工液を塗布してから焼成することを特徴とする圧電体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気的および／または光学的性質により各種の誘電体デバイスへの応用が期待できる金属酸化物系強誘電体薄膜を備える圧電体素子、これを用いたインクジェット式記録ヘッド、圧電体素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

圧電体素子は、強誘電性あるいは常誘電性の結晶化した圧電性セラミックスにより構成されている。圧電性セラミックスの組成は一般にチタン酸ジルコニウム酸鉛（以下「PZT」という）を主成分とする二成分系、またはこの二成分系のPZTに第三成分を加えた三成分系からなる。二成分系PZTを用いた強誘電体が、Applied Physics Letters 1991.vol58 No11 pp1161-1163に記載されている。

【0003】

これら金属酸化物型の強誘電体薄膜の製法としては、スパッタリング法、MOCVD法、ゾルゲル法などが挙げられる。

ゾルゲル法は、原料となる各成分金属の加水分解性の化合物、その部分加水分解物またはその部分重縮合物を含有する溶液を基板に塗布し、その塗膜を乾燥させた後、空气中で加熱して金属酸化物の膜を形成し、さらにその金属酸化物の結晶化温度以上で焼成して膜を結晶化させることにより強誘電体薄膜を成膜する方法である。原料の加水分解性の金属化合物としては、金属アルコキシド、その部分加水分解物または部分重縮合物といった有機化合物が一般に使用されている。ゾルゲル法はもっとも安価、簡便に強誘電体薄膜を成膜できる。

ゾルゲル法に類似の方法として、有機金属分解法（MOD法）がある。MOD法は、熱分解性の有機金属化合物、たとえば、金属の β -ジケトン錯体やカルボン

酸塩を含有する溶液を基板に塗布し、たとえば空気中あるいは酸素中で加熱して塗膜中の溶媒の蒸発および金属化合物の熱分解を生じさせて金属酸化物の膜を形成し、さらに結晶化温度以上で焼成して膜を結晶化させる方法である。本特許では、ゾルゲル法、MOD法、およびこれらが混合された方法をあわせて「ゾルゲル法」と称する。

またゾルゲル法により成膜された圧電体素子を用いたインクジェット式プリンターヘッドが開示されている。たとえば特開平9-92897号公報、特開平10-139594号公報、特開平10-290035号公報などには、ゾルゲル法を利用し、下部電極上に圧電体材料を含むゾルを複数回に分けて塗布し加熱処理を繰り返すことにより、インクジェット式プリンターヘッドに用いられる圧電体素子の圧電体薄膜を形成する方法が開示されている。

【0004】

【特許文献1】

特開平9-92897号公報

【特許文献2】

特開平10-139594号公報

【特許文献3】

特開平10-290035号公報

【非特許文献1】

Applied Physics Letters 1991.vol58 No11 pp1161-1163

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

特開平9-92897号公報、特開平10-139594号公報、特開平10-290035号公報などに開示されているように、従来、インクジェット式プリンターヘッドの高性能化や耐久性の向上を図ることができるように、アクチュエータとして用いられる圧電体素子の特性や動作信頼性の向上のための多くの提案がなされている。

ゾルゲル法による圧電体材料の多結晶構造としては、カラムナー構造をとることが知られている。カラムナー構造は、グレインバウンダリーが膜厚に対してほぼ

垂直に形成されている構造であり、その表面はグレインサイズに応じた凹凸を有している。これは上部電極との間に界面ラフネスを生じさせ、リーク電流の増大や圧電特性の悪化を生じさせる。

また、従来の圧電体素子では、下部電極としてRu、Ptなどの貴金属やその酸化物を用いると、圧電体薄膜と下部電極との界面の不整合によって、電気特性の低下、即ちリーク電流の増大や誘電破壊耐性の低下などといった問題が生じてしまう。また導電性ペロブスカイト型酸化物を下部電極として用いると電極の抵抗値が貴金属に比べ高いため圧電体薄膜の特性、特に変位量が低下するという問題点があった。

【0006】

本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、圧電体薄膜と下部電極または上部電極との界面整合性を高め良好な誘電率、電気特性を保持した圧電体素子、および本素子を用いたインクジェット式記録ヘッド、圧電体素子の制御方法および製造方法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、前述の目的は下記によって達成される。

【0008】

(a) 下部電極および上部電極に挟持された圧電体薄膜を備える圧電体素子において、前記下部電極、上部電極および圧電体薄膜がペロブスカイト型酸化物よりなり、前記下部電極および上部電極と圧電体薄膜の接合界面が存在しないことを特徴とする圧電体素子。

(b) 下部電極および上部電極に挟持された圧電体薄膜を備える圧電体素子において、前記下部電極、上部電極および圧電体薄膜がペロブスカイト型酸化物よりなり、前記下部電極および上部電極と圧電体薄膜の接合面に電極用の結晶と圧電体の結晶が混合された層が存在することを特徴とする圧電体素子。

【0009】

(c) 前記下部電極、上部電極、圧電体薄膜がゾルゲル法により製造されたペロブスカイト型酸化物よりなることを特徴とする (a) または (b) 記載の圧電

体素子。

【0010】

(d) 前記下部電極、上部電極がゾルゲル法により製造された M^1RuO_3 (M^1 はSr、Ba、およびCaから選ばれる少なくとも1種を示す。)、または $Sr_{(1-x)}M^2_xCoO_3$ (M^2 はLa、Pr、SmおよびNdから選ばれる少なくとも1種を示し、 x は $0 \leq x < 1$ である) からなり、前記圧電体薄膜はゾルゲル法により製造された一般式 $Pb_{(1-x)}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) で表されるものであることを特徴とする (a) ~ (c) のいずれかに記載の圧電体素子。

【0011】

(e) (a) ~ (d) 記載の圧電体素子を備えたインクジェット式記録ヘッドにおいて、圧力室が形成された圧力室基板と、前記圧力室の一方の面に設けられた振動板と、前記振動板の前記圧力室に対応する位置に設けられ、当該圧力室に体積変化を及ぼすことが可能に構成された前記圧電体素子と、を備えたことを特徴とするインクジェット式記録ヘッド。

【0012】

(e) (a) ~ (c) に記載の圧電体素子の制御方法において、当該圧電体素子の印加電界／誘電分極特性において印加電界とこれに対応する分極とが略比例する領域において電界を変化させることを特徴とする圧電体素子の制御方法。

【0013】

(f) (a) ~ (d) のいずれかに記載の圧電体素子の製造方法において、電極用塗工液、および圧電体用塗工液を基板上に塗布し、焼成する際に、前記下部電極および上部電極と圧電体薄膜の接合部分において、接合部分で先に塗工された液を乾燥し、焼成しないで、次に塗工する別種の塗工液を塗布してから焼成することを特徴とする圧電体素子の製造方法。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

図1は、本発明の圧電体素子の一実施形態の構成を示す図である。同図において

、1は基板である。

シリコン (Si) やタングステン (W) などからなる半導体基板が好ましく用いられるが、ジルコニアやアルミナ、シリカなどのセラミックを用いても構わない。またシリコン基板の上に前記セラミックを積層して多層構成としたり、白金、パラジウムなどの金属層を積層して用いても良い。

図1において2、4は、それぞれ下部電極、上部電極であり本発明では5～500nm程度のゾルゲル法により製造された導電性ペロブスカイト型酸化物からなる。

導電性ペロブスカイト型酸化物としては、金属的導電性を示す各種のペロブスカイト型酸化物を用いることができる。好ましくは M^1RuO_3 (M^1 はSr、Ba、およびCaから選ばれる少なくとも1種を示す。)、または $Sr_{1-x}M^2_xCoO_3$ (M^2 はLa、Pr、SmおよびNdから選ばれる少なくとも1種を示し、 x は $0 \leq x < 1$ である) からなるものを挙げるることができる。

なお、ペロブスカイト型酸化物とは、理化学辞典 (岩波書店発行) に記載されているように理想的には立体晶構造であるペロスカイト型構造を持つ酸化物である。

これらの酸化物は、ゾルゲル法により製造される。即ち溶媒に加水分解性金属化合物を溶解させた後、水を加え加水分解させた塗工液を基板上に塗工し乾燥、及びその後の熱処理工程による焼成を行うことにより得ることができる。

用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、n-ブタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン系などのアミド系溶剤、アセトニトリル等のニトリル系溶剤が挙げられる。これらの中で好ましくはアルコール系溶剤である。本発明におけるゾルゲル法において用いられる溶媒の量は、金属アルコキシドに対して通常10倍モルから200倍モルであり、好ましくは20倍モルから100倍モルである。溶媒の量が多すぎるとゲル化が起こりにくくなり、少なすぎると加水分解時の発熱が激しくなる。

【0015】

ペロブスカイト型酸化物 M^1RuO_3 (M^1 はSr、Ba、およびCaから選ばれる少なくとも1種を示す。)は、ルテニウムアルコキシドまたはルテニウム化合物および M^1 金属化合物の溶液よりゾルゲル法により

合成される。ルテニウム化合物としては、アセチルアセトニルテニウム、トリス2, 2, 6, 6, テトラメチル3, 5ヘプタンジエートルテニウム、ルテニウムオキシド水和物、ルテニウムメトキシド、ルテニウムエトキシド、水酸化ルテニウムなどその他各種アルコキシドまたはルテニウム化合物およびそのアルキル置換体などが挙げられる。

またルテニウムの無機塩化合物、具体的には塩化物、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩などまた有機塩化合物具体的にはギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、リンゴ酸塩などの各種カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、またアセチルアセトナート錯体などを溶媒と混合してアルコキシドをin situ合成して用いても良い。

【0016】

また、加水分解性金化合物および／または金属塩を含む溶液の加水分解には、加水分解性金属化合物(例えば金属アルコキシド)および／または金属塩の0.05モル倍～2モル倍の水が用いられ、より好ましくは0.5モル倍～1.5モル倍の水が用いられる。この加水分解には、酸触媒および／または塩基触媒を用いるようにしてもよく、好ましくは、塩酸などの鉱酸や酢酸などの有機酸が用いられる。 M^1 金属の加水分解性金属化合物としても前記ルテニウムと同様な化合物を用いることができる。

$Sr_{(1-x)}M^2_{(x)}CoO_3$ (M^2 はLa、Pr、SmおよびNdから選ばれる少なくとも1種を示し、 x は $0 \leq x < 1$ である)も、Srの加水分解性金属化合物、 M^2 の加水分解性金属化合物、Coの加水分解性金属化合物より同様に製造される。

【0017】

上記塗工液は、下部電極とする場合は基板上にまた上部電極とする場合は後述する圧電体薄膜の上に塗工し乾燥させる。塗工方法は、スピンコート、ディップコート、バーコート、スプレーコートなど公知の塗工方法を用いることができる。

。また多数回の塗工、乾燥を行ってもよい。乾燥後の1層あたりの膜厚は特に問わないが、 $0.01\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ が好ましい。上部電極と下部電極の種類、厚みは同一であってもまた異なっても良い。

図1において3は圧電体薄膜であり、本発明では $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (式中、 $0\leq x<1$ 、 $0\leq y\leq 1$) (PLZTまたはPZT) で表されるものをゾルゲル法により製造し用いる。即ち溶媒にPb、La、Zr、Tiの加水分解性化合物 (例えば金属アルコキシド) 及び/又は水酸化物を溶媒に溶解させた後、水を加え加水分解させた塗工液を基板上に塗工し乾燥、及びその後の熱処理工程による焼成を行うことにより得ることができる。

用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン系などのアミド系溶剤、アセトニトリル等のニトリル系溶剤が挙げられる。これらの中で好ましくはアルコール系溶剤である。本発明におけるゾルゲル法において用いられる溶媒の量は、金属アルコキシドに対して通常10倍モルから200倍モルであり、好ましくは20倍モルから100倍モルである。溶媒の量が多すぎるとゲル化が起こりにくくなり、少なすぎると加水分解時の発熱が激しくなる。

またPbのアルコキシド化合物としては鉛2-エトキシエトキシド、鉛メトキシド、鉛エトキシド、鉛*n*-プロポキシド、鉛*i*-プロポキシド、鉛*n*-ブトキシド、鉛*i*-ブトキシド、鉛*t*-ブトキシド、水酸化鉛などその他各種アルコキシドおよびそのアルキル置換体、加水分解性鉛化合物などが挙げられる。

また鉛の無機塩化合物、具体的には塩化物、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩などまた有機塩化合物具体的にはギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、リンゴ酸塩などの各種カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、またアセチルアセトナート錯体などを溶媒と混合してアルコキシドを*in situ*合成して用いても良い。

La、Zr、Tiも同様のアルコキシド化合物または無機塩を用いることができ

る。これらのPb、La、Zr、Tiのアルコキシド溶液または無機塩を前記溶媒に溶解し、加水分解を行うことにより高分子化し圧電体薄膜の塗工液を得る。

上記各金属の仕込み比は $Pb_{(1-x)}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) でもよいが、成膜時の焼成過程においてPbの消失がおこるため、あらかじめ塗工液作製時にPbの量を増やしておくことが好ましい。具体的には、 $Pb_{(1-x)}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) においてPbのモル比を5%~30%の範囲で増やして構わない。

また、金属アルコキシドおよび／または金属塩を含む溶液の加水分解には、例えば金属アルコキシドおよび／または金属塩の0.05モル倍~2モル倍の水が用いられ、より好ましくは0.5モル倍~1.5モル倍の水が用いられる。この加水分解には、酸触媒および／または塩基触媒を用いるようにしてもよく、好ましくは、塩酸などの鉱酸や酢酸などの有機酸が用いられる。

上記塗工液は、下部電極の上に塗工し乾燥させる。塗工方法は、スピンコート、ディップコート、バーコート、スプレーコートなど公知の塗工方法を用いることができる。また多数回の塗工、乾燥を行ってもよい。乾燥後の1層あたりの膜厚は特に問わないが、 $0.01 \mu m \sim 5 \mu m$ が好ましい。また総膜厚としては $1 \mu m \sim 30 \mu m$ あたりが好ましい。

本発明の圧電体素子の製造方法について記述する。

前記基板の上に前記ゾルゲル法により製造された電極の塗工液を塗工し下部電極とする。塗工方法は特に限定されることはなくディップコート、スピンコート、バーコート、などを用いることができる。塗工後は乾燥させる。このときの温度は含まれる溶媒の種類により異なるが、概ね $100^\circ C \sim 300^\circ C$ が好ましい。また電極の厚みを厚くしたいときは、塗工と乾燥を繰り返し積層させればよい。さらに電極をペロブスカイト構造にするために焼成を行う。

焼成は不活性ガス雰囲気、酸素含有雰囲気（空気中等）、任意の雰囲気下で行えばよく、常圧下または減圧下で行うことができる。通常は、空気中で、室温から $300^\circ C \sim 850^\circ C$ 程度まで昇温させて、数分間~24時間をかけて焼成を行う。また、焼成の際に、段階的な昇温を行うようにしてもよい。このような焼成により、有機成分がほぼ消失して、緻密な構造の電極が得られる。但し電極の少なくとも最

上部の層はこの上に設けられる圧電体薄膜を形成してから焼成する。

この際に、電極用塗工液と圧電体用塗工液を混合して使用してもよい。

【0018】

このようにして形成された電極の上部に圧電体薄膜を形成する。圧電体薄膜は前記圧電体薄膜の塗工液を乾燥後の電極層の上に塗工、乾燥、焼成し形成する。この際圧電体薄膜の塗工液は電極層の表面近傍に浸透する。さらに圧電体薄膜を乾燥、焼成することにより、電極層と圧電体薄膜の接触界面では双方の結晶成長が入り乱れ成長し界面が実質的になくなる。焼成は、不活性ガス雰囲気、酸素含有雰囲気（空気中）、 PbO 雰囲気など、任意の雰囲気下で行えばよく、常圧下または減圧下で行うことができる。通常は、空気中で、室温から $300^{\circ}C \sim 850^{\circ}C$ 程度まで昇温させて、数分間～24時間をかけて焼成を行う。また、焼成の際に、段階的な昇温を行うようにしてもよい。このような焼成により、有機成分がほぼ消失して、緻密な構造の圧電体膜が得られる。

上部電極は圧電体薄膜の上部に下部電極と同様に形成する。即ち上部電極は前記圧電体薄膜の少なくとも最上部の塗工液を乾燥後その上に塗工、乾燥、焼成し形成する。

この際に、電極用塗工液と圧電体用塗工液を混合して使用してもよい。

この際上部電極の塗工液は圧電体薄膜の表面近傍に浸透する。さらに上部電極を乾燥、焼成することにより、電極層と圧電体薄膜の接触界面では双方の結晶成長が入り乱れ成長し界面が実質的になくなる。（図1の2と3との間と3と4の間の点線部分）

界面がなくなるということは圧電体薄膜と電極の接触界面を電子顕微鏡（SEM）や透過顕微鏡（TEM）で観察した際に界面が明確に認識できない状態を指す。このことは、下部電極および上部電極に挟持された圧電体薄膜を備える圧電体素子において、前記下部電極、上部電極および圧電体薄膜がペロブスカイト型酸化物よりなり、前記下部電極および上部電極と圧電体薄膜の接合面に電極用の結晶と圧電体の結晶が混合された層が存在することを意味する。

このように本製造方法により圧電体薄膜と電極の界面が実質的になくなることにより圧電体薄膜と下部電極または上部電極との界面整合性を高め良好な誘電率、

電気特性を保持した圧電体素子を得ることができる。

図2は、本発明の実施形態の1例を示し、圧電体素子がアクチュエータに用いられたインクジェット式プリンターヘッドの一部を拡大して模式的に示す図である。プリンターヘッドの基本構成は、従来と同様であり、ヘッド基台5と振動板7および圧電体素子とから構成されている。ヘッド基台5には、インクを噴射する多数のインクノズル（図示せず）、それぞれのインクノズルに個別に連通する多数のインク経路（図示せず）、および、それぞれのインク経路に個別に連通する多数のインク室6が形成されており、ヘッド基台5の上面全体を覆うように振動板7が取り付けられ、この振動板7によってヘッド基台5の全てのインク室6の上面開口が閉塞されている。振動板7上には、それぞれのインク室6と個別に対応した位置に、振動7に振動駆動力を与えるための圧電体素子8が被着形成されている。そして、多数の圧電体素子8を電源9を制御して、所望の選択された圧電体素子8に電圧を印加することにより、圧電体素子8を変位させて、その部分の振動板7を振動させる。これにより、振動板7の振動に対応した部分のインク室6の容積が変化して、インク経路を通してインクノズルからインクが押し出されて印刷が行われることになる。

【0019】

【実施例】

以下、本発明のより具体的な実施例について説明する。

電極形成用の塗工液として SrRuO_3 と $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ の組成の塗工液を作製した。

（ SrRuO_3 塗工液の作製）―― A液

SrRuO_3 に相当する組成のストロンチウム2，4ペンタンジオナートとルテニウム2，4ペンタンジオナートをメトキシエタノール中で加熱溶解した。希塩酸で加水分解し SrRuO_3 の10%（酸化物換算濃度）塗工液を得た。

（ $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ 塗工液の作製）―― B液

$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ に相当する組成のストロンチウム2，4ペンタンジオナート、ランタンイソプロポキシド、コバルト2，4ペンタンジオナートをイソプロピルアルコール中で加熱溶解した。希塩酸で加水分解し $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ の10

%（酸化物換算濃度）塗工液を得た。

圧電体薄膜用の塗工液として $\text{Pb}_{1.1}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$ の金属組成の塗工液を作製した。

（金属組成が $\text{Pb}_{1.1}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$ 塗工液の作製）――C液

$\text{Pb}_{1.1}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$ に相当する組成の酢酸鉛、ランタンイソプロポキシド、ジルコニウムブトキシド、チタンイソプロポキシドをメトキシエタノール中で加熱溶解した。希塩酸で加水分解し $\text{Pb}_{1.1}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$ の10%（酸化物換算濃度）塗工液を得た。

【0 0 2 0】

また下記の市販のPZT塗工液を用いた。

【0 0 2 1】

三菱マテリアル（株）製PZT薄膜形成剤（A6）――D液

圧電体素子およびその製造方法の実施例を実施例1～6に示す。

（実施例1）

図3、図4に示すような裏面の一部がくり抜かれたジルコニアの基板の表面に下部電極として上記A液をスピncerターにより塗工した。100℃のホットプレートで5分乾燥後、膜厚は10nmであった。

薄膜圧電体としてD液を同様にスピncerターで塗工した。100℃で5分乾燥後に700℃の電気炉で10分間焼成した。この膜厚は0.1μmであった。さらにD液を塗工、乾燥、焼成を10回繰り返した後D液を塗工、乾燥した。この圧電体の総厚さは1μmであった。

【0 0 2 2】

その上にA液を塗工し乾燥後、700℃の電気炉で10分間焼成し本発明の圧電体素子を得た。（図5）圧電体薄膜の中間部の金属組成を分析したところ $\text{Pb}_{1.0}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$ であった。

【0 0 2 3】

（実施例2）

実施例1と同様の基板に下部電極として上記A液をスピncerターにより塗工した。100℃のホットプレートで5分乾燥後、500℃で10分焼成した。さ

らにA液をスピンドーターにより塗工した。100℃のホットプレートで5分乾燥後この時の下部電極の厚みは20nm)であった。さらに、薄膜圧電体としてD液を同様にスピンドーターで塗工した。100℃で5分乾燥後に700℃の電気炉で10分間焼成した。さらにD液を塗工、乾燥、焼成を10回繰り返した。この時の圧電体の厚みは1μmであった。さらにD液を塗工、乾燥した。その上にA液を塗工し乾燥後、700℃の電気炉で10分間焼成した。さらにA液を塗工し乾燥後500℃で10分間焼成し本発明の圧電体素子を得た。圧電体薄膜の中間部の金属組成を分析したところ $\text{Pb}_{1.0}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$ であった。

【0024】

(実施例3)

実施例1と同様の基板の表面に下部電極として上記B液をスピンドーターにより塗工した。100℃のホットプレートで5分乾燥後、薄膜圧電体としてC液を同様にスピンドーターで塗工した。100℃で5分乾燥後に700℃の電気炉で10分間焼成した。さらにC液を塗工、乾燥、焼成を15回繰り返した後C液を塗工、乾燥した。その上にB液を塗工し乾燥後、700℃の電気炉で10分間焼成し本発明の圧電体素子を得た。圧電体薄膜の中間部の金属組成を分析したところ $\text{Pb}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$ であった。

【0025】

(実施例4)

実施例1と同様の基板の表面に下部電極として上記B液をスピンドーターにより塗工した。100℃のホットプレートで5分乾燥後、500℃で10分焼成した。さらにB液をスピンドーターにより塗工した。100℃のホットプレートで5分乾燥後、薄膜圧電体としてC液を同様にスピンドーターで塗工した。100℃で5分乾燥後に700℃の電気炉で10分間焼成した。さらにC液を塗工、乾燥、焼成を10回繰り返した後C液を塗工、乾燥した。その上にB液を塗工し乾燥後、700℃の電気炉で10分間焼成した。さらにB液を塗工し乾燥後500℃で10分間焼成し本発明の圧電体素子を得た。圧電体薄膜の中間部の組成を分析したところ $\text{Pb}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$ であった。

【0026】

(実施例 5)

実施例 1 において基板をジルコニア製から Si ウエハーに変更した以外は同様に製造した。(図 5)

(実施例 6)

実施例 1 においてジルコニア基板の上に白金を $0.2\mu\text{m}$ スパッタ法により積層してから用いた。他は同様に製造した。

【0027】

(比較例 1)

実施例 1 と同様の基板の表面に下部電極として上記 A 液をスピンコーターにより塗工した。100℃のホットプレートで 5 分乾燥後、500℃で 10 分間焼成した。その上に薄膜圧電体として D 液を同様にスピンコーターで塗工した。100℃で 5 分乾燥後に 700℃の電気炉で 10 分間焼成した。さらに D 液を塗工、乾燥、焼成を 11 回繰り返した。最後に A 液を塗工し乾燥後、700℃の電気炉で 10 分間焼成し本発明の圧電体素子を得た。圧電体薄膜の中間部の金属組成を分析したところ $\text{Pb}_{1.0}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$ であった。

【0028】

(比較例 2)

実施例 1 と同様の基板の表面に下部電極として上記 B 液をスピンコーターにより塗工した。100℃のホットプレートで 5 分乾燥後、500℃で 10 分間焼成した。その上に薄膜圧電体として C 液を同様にスピンコーターで塗工した。100℃で 5 分乾燥後に 700℃の電気炉で 10 分間焼成した。さらに C 液を塗工、乾燥、焼成を 16 回繰り返した。最後に B 液を塗工し乾燥後、700℃の電気炉で 10 分間焼成し本発明の圧電体素子を得た。圧電体薄膜の中間部の組成を分析したところ $\text{Pb}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$ であった。

【0029】

評価

実施例 1～6、比較例 1～2 を以下のように評価した。

上部電極から下部電極までの断面を透過顕微鏡 (TEM) で観察し、電極と圧電体薄膜の接触界面の構造を見た。また上部電極と下部電極間に 10kHz、10V の交流

を印加しながら変位量をレーザードップラー法により測定し圧電体としての特性を評価した。結果を表 1 に示す。表 1 よりわかるように比較例にくらべ変位量が多いことがわかりかつ 720 時間の耐久試験後も良好に動作していることがわかる。

【0030】

【表 1】

	TEM 観察	初期変位量 (μm)	720 時間動作後変位量 (μm)
実施例 1	界面なし	2.2	2.1
実施例 2	界面なし	2.4	2.2
実施例 3	界面なし	1.9	1.7
実施例 4	界面なし	2.0	1.9
実施例 5	界面なし	2.1	2.0
実施例 6	界面なし	2.1	2.1
比較例 1	界面あり	1.2	0.8
比較例 2	界面あり	1.0	0.7

【0031】

インクジェット式記録ヘッドの作製

実施例 1～6 および比較例 1～2 で作製した素子に、図 6, 7 で示すようなノズルを取り付けさらにインクを導入するための導入管を設けインクジェット式記録ヘッドとした。

インクジェット式記録ヘッドの評価

上記で作製したインクジェット式記録ヘッドに導入管よりインクジェット用インクを導入しインク室を満たした。次に上部電極と下部電極間に 1～20 kHz、10 V の交流電圧を印加しインクの吐出の様子を顕微鏡で観察した。その結果実施例 1～6 は各周波数に追従しインク滴を吐出できた。一方比較例 1～2 は 15 kHz～20 kHz の間でインク滴が均一性よく吐出することができなかった。

その他の評価

実施例 1、比較例 1 で作製した圧電体素子における印加電界に対する分極特性を測定した。測定は R a d i a n t s 社製 H V S - 6 0 0 0 を用いて素子に 20 V

印加しヒステリシス曲線を得た。これを図 8 に示す。

この図より実施例 1 は比較例 1 に比べて残留分極が大きいことがわかる。このような顕著なヒステリシス特性は記憶素子となり得るため、複数並べて個別に電圧を印可可能にすることでメモリとして用いることも可能である。即ち記録したい情報にあわせて駆動信号を供給して書き込みを行い、分極方向を検出して読みとりを行うことにより、書き換え可能なメモリとして使用することが可能である。このようなメモリとして用いる場合の圧電体薄膜の膜厚は $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ が好ましい。

【0032】

上記のように本発明で製造した圧電体素子は、インクジェット式記録ヘッドの圧電体素子だけでなく、メモリ、コンデンサ、センサ、光変調器などの装置に用いることが可能である。

【0033】

【発明の効果】

本発明によれば、ゾルゲル法による圧電体素子の製造において、電極と圧電体薄膜の接触界面をなくしたため、残留分極が大きく、大きな変位を生ずる圧電体素子およびインクジェット式記録ヘッドを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の圧電体素子の概略を示す断面図。

【図 2】

本発明の圧電体素子をインクジェット式プリンターヘッドのアクチュエータとした際の概略を示す断面図。

【図 3】

実施例 1～6、比較例 1～2 で用いた基板の概略を示す斜視図。

【図 4】

実施例 1～6、比較例 1～2 で用いた基板の概略を示す断面図。

【図 5】

実施例 1～6、比較例 1～2 で作製した圧電体素子の概略を示す断面図。

【図 6】

インクジェット式記録ヘッドの評価で用いたヘッドの概略を示す断面図。

【図 7】

インクジェット式記録ヘッドの評価で用いたヘッドの概略を示す斜視図。

【図 8】

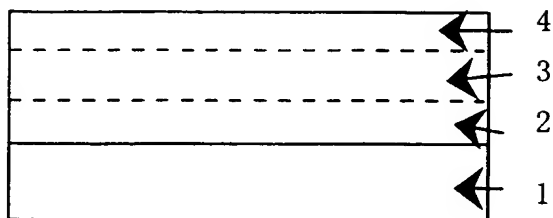
実施例 1、比較例 1 のヒステリシス曲線。

【符号の説明】

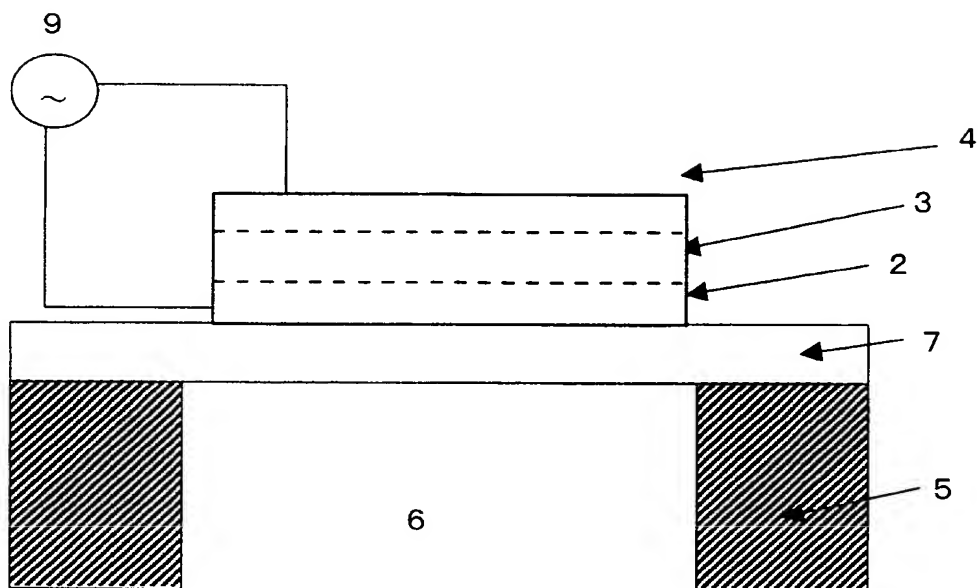
- 1 基板
- 2 下部電極
- 3 圧電体薄膜
- 4 上部電極
- 5 ヘッド基台
- 6 インク室
- 7 振動板
- 8 圧電体素子
- 9 電源

【書類名】 図面

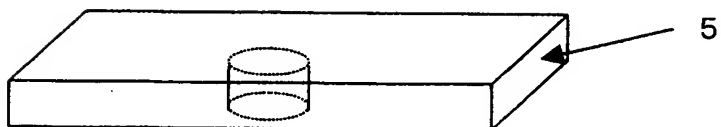
【図 1】



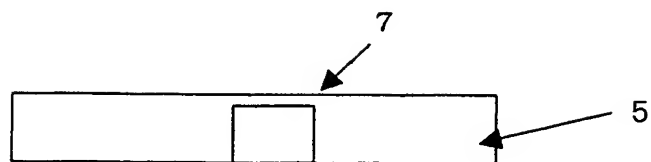
【図 2】



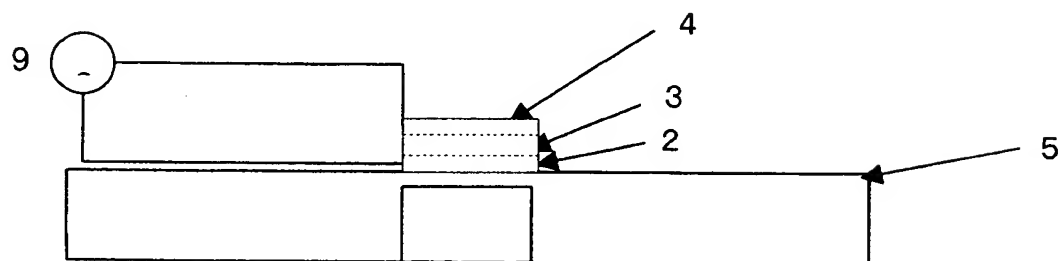
【図 3】



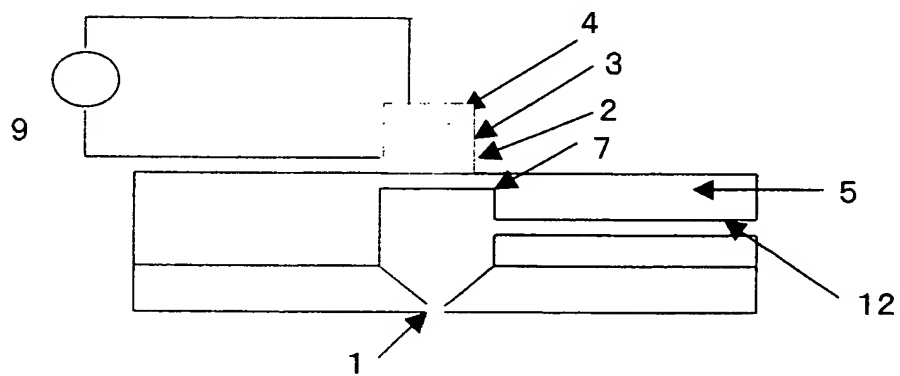
【図 4】



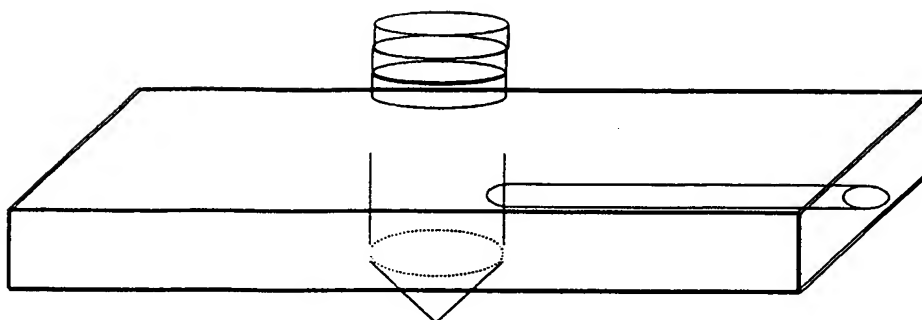
【図 5】



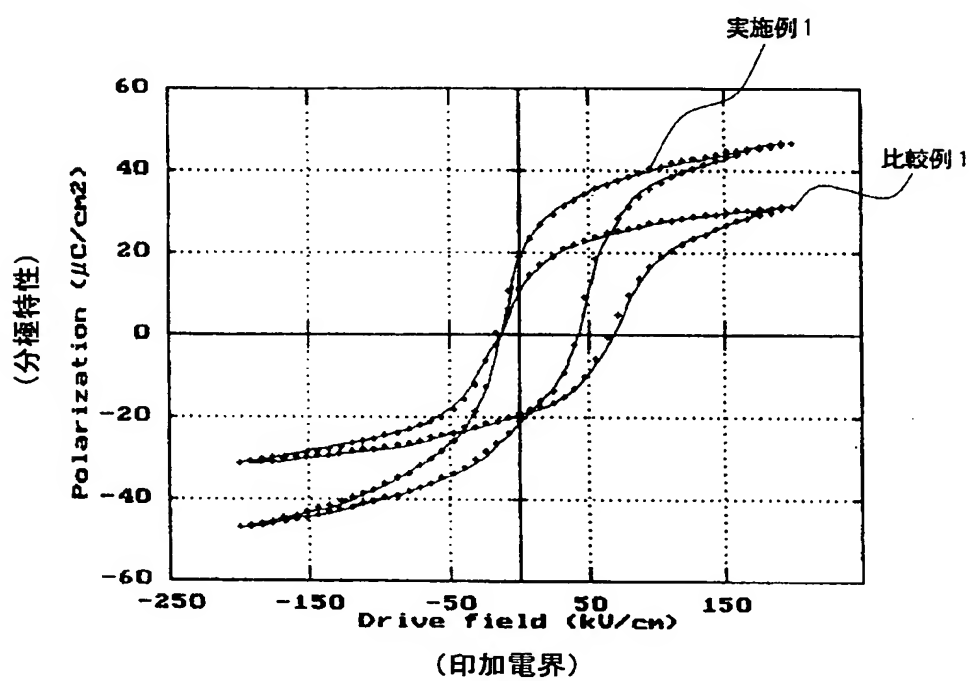
【図 6】



【図7】



【図8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 圧電体薄膜と下部電極または上部電極との界面整合性を高め良好な誘電率、電気特性を保持した圧電体素子、および本素子を用いたインクジェット式記録ヘッド、圧電体素子の制御方法および製造方法を提供。

【解決手段】 下部電極および上部電極に挟持された圧電体薄膜を備える圧電体素子において、前記下部電極、上部電極および圧電体薄膜がペロブスカイト型酸化物よりなり、前記下部電極および上部電極と圧電体薄膜の接合界面が存在しないことを特徴とする圧電体素子。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 7 5 6 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]


新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社



特願 2 0 0 2 - 2 7 5 6 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 1 0 0 3 5 9 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 1 2 月 1 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市都島区東野田町 3 丁目 2 番 3 3 号

氏 名

富士化学株式会社